

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

11 N° de publication :

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 745 980

21 N° d'enregistrement national :

96 03274

51 Int Cl⁸ : A 23 L 1/0524

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 15.03.96.

30 Priorité :

43 Date de la mise à disposition du public de la
demande : 19.09.97 Bulletin 97/38.

56 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule.*

60 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

71 Demandeur(s) : SYSTEMS BIO-INDUSTRIES
SOCIETE ANONYME — FR.

72 Inventeur(s) : MAZOYER JACQUES, LEROUX
JACKY et BRUNEAU GERARD.

73 Titulaire(s) : .

74 Mandataire : CABINET BEAU DE LOMENIE.

54 UTILISATION DE PECTINES DEPOLYMERISEES D'AGRUMES ET DE POMMES A TITRE D'AGENTS
EMULSIFIANTS ET STABILISANTS D'EMULSIONS.

57 L'invention a pour objet l'utilisation de pectines dépoly-
mérisées de pommes et d'agrumes à titre d'agents émulsifi-
ants et stabilisants d'émulsions. Les pectines dépolyméri-
sées ont un poids moléculaire inférieur à 80 000 daltons et
une viscosité en solution aqueuse à 2% mesurée à 25°C
avec un viscosimètre Brookfield inférieure à 80 cps.

FR 2 745 980 - A1



La présente invention a pour objet l'utilisation de pectines dépolymérisées de pommes et d'agrumes à titre d'agents émulsifiants et stabilisants d'émulsions, en particulier dans le domaine alimentaire.

Les pectines sont des polysaccharides qui ont été étudiées quant à leur structure, à leurs propriétés chimiques et à leurs propriétés physiques.

Plus précisément, les pectines sont des polymères de l'acide galacturonique, qui sont liés en $\alpha 1-4$ et sont plus ou moins estérifiés par le méthanol.

Elles ont été décrites en détail, notamment par Claus ROLIN dans le Chapitre 10, pp. 257-293, de l'ouvrage intitulé "Industrial Gums" 3e édition, édité par Roy. L. Whistler and James N. Bemiller.

On distingue deux classes de pectines : les pectines hautement méthylées ou "pectines HM" dans lesquelles au moins 50% des fonctions acides galacturoniques sont estérifiées et les pectines faiblement méthylées ou "pectines LM" dans lesquelles moins de 50% des acides galacturoniques sont estérifiés. Les fonctions alcool secondaire des pectines peuvent également dans certains cas porter des groupements acides, tels que par exemple des groupes acétyle ou des groupes féruloyle. Des sucres neutres peuvent également être présents sur la chaîne polysaccharidique, par exemple le rhamnose peut s'insérer dans la chaîne alors que d'autres sucres, tels que l'arabinose, le galactose ou le xylose peuvent être greffés en chaînes latérales.

Les pectines sont généralement extraites des parois végétales et plus particulièrement des écorces d'agrumes et de marcs de pommes. Le procédé d'extraction consiste généralement en :

- 1) un traitement acide ou basique, qui solubilise la pectine, puis ;
- 2) une purification pour séparer la pectine en solution, des résidus solides ; et
- 3) une séparation de la pectine de son solvant par précipitation alcoolique ou autres méthodes de précipitation ou d'élimination d'eau.

Les conditions d'extraction sont généralement choisies pour préserver au mieux le poids moléculaires des pectines ; une hydrolyse est ainsi généralement conduite à des températures variant de 50 à 99 °C à des pH variant de 1 à 3 pendant des durées variant de quelques minutes à plusieurs heures.

Le poids moléculaire des pectines ainsi obtenues est en général supérieur à 80 000 daltons.

Les propriétés physiques des pectines sont généralement liées à leur poids moléculaire élevé et à leur taux de méthylation ; les pectines sont ainsi
5 gélifiantes en milieu plus ou moins pauvre en eau et elles s'associent à la caséine du lait pour stabiliser celui-ci en milieu acide. Il s'en suit un domaine d'application axé vers la gélification en milieu sucré (confiture, nappage, fruits sur sucre, "baking jam" etc...) et en milieu lacté (flan, boisson laitière acide etc..).

On a également proposé l'utilisation de pectines à titre d'émulsifiants
10 (voir Chemical Abstracts vol. 28, n° 2808, 1934 et vol. 64, n° 8855, 1966 et le brevet US 1759 182).

Parmi les pectines, les pectines de betterave à sucre sont connues comme ayant à la fois de bonnes propriétés émulsifiantes et stabilisantes.

Les pectines de betterave à sucre diffèrent des autres pectines,
15 notamment des pectines d'agrumes ou de pommes par le fait qu'elles comportent des groupements acétyle en quantité considérable, lesquels inhibent le phénomène de gélification des pectines.

En revanche, la présence de ces groupements acétyle confèrent à ces pectines des propriétés tensioactives intéressantes, qui permettent leur utilisation
20 comme agents émulsifiants et stabilisants des émulsions. A cet effet, on peut se référer à l'Article de I.C.M. DEA et al. dans "Food Hydrocolloids", vol. 1, n° 1, pp 71-88, 1986 et à l'Article de Nissim GARTI dans "Food Structure", vol. 12, 1993, pp 411-426.

Dans EP-A1-0426434, on fait également état de la différence entre les
25 pectines de betterave à sucre et les autres pectines et on décrit des pectines de betterave à sucre de bas poids moléculaire ayant des propriétés stabilisantes des émulsions.

On a maintenant trouvé de manière surprenante que les pectines dépolymérisées d'agrumes et de pommes possèdent d'excellentes propriétés
30 émulsifiantes et stabilisantes et ceci à des doses très inférieures à celles généralement utilisées avec la gomme arabique.

Ces propriétés sont d'autant plus surprenantes que les pectines d'agrumes et de pommes sont pratiquement dépourvues de groupements acétyle (moins de 0,8 % alors que la pectine de betterave en contient 4 %).

35 Ainsi, la présente invention a pour objet l'utilisation de pectines d'agrumes et de pommes à titre d'agents émulsifiants et stabilisants des émulsions.

Dans la présente description, on désigne par "agent émulsifiant" un composé doté d'un pouvoir tensioactif vis-à-vis des systèmes polyphasiques de type huile-dans-eau et par "agent stabilisant" un composé capable de stabiliser une émulsion huile-dans-eau contre la coalescence.

5 Les pectines dépolymérisées d'agrumes et de pommes qui conviennent avantageusement aux fins de l'invention sont celles dont le poids moléculaire est inférieur à 80 000 daltons, et de préférence entre 10 000 et 50 000 daltons. De tels poids moléculaires ne permettent plus aux pectines de former des gels cohésifs et de satisfaire les utilisations classiques des pectines.

10 La viscosité de solutions aqueuses de ces pectines dépolymérisées, mesurées avec un viscosimètre BROOKFIELD à 60tr/min à la concentration de 2 % et à 25 °C est inférieure à 80 cps, de préférence entre 5 et 50 cps, de préférence encore entre 5 et 20 cps, alors que la viscosité de solutions aqueuses des pectines correspondantes non dépolymérisées ou pectines de base, mesurée dans les mêmes
15 conditions, est toujours supérieure à 50 cps, souvent supérieure à 80 cps et variable en fonction de l'origine et des caractéristiques chimiques de la pectine. Le comportement rhéologique des pectines dépolymérisées est newtonien alors que celui des pectines de base est pseudoplastique.

Les propriétés tensioactives des pectines dépolymérisées utiles selon
20 l'invention sont analogues à celles de la gomme arabique comme cela sera démontré ci-après.

La dépolymérisation des pectines peut être réalisée par tout traitement chimique ou physique susceptible de réduire le degré de polymérisation.

Des exemples de traitements appropriés sont indiqués ci-après :

- 25
- le traitement d'hydrolyse acide,
 - le traitement aux ultrasons,
 - le traitement aux rayons gamma,
 - le traitement de dégradation mécanique par cisaillement,
 - le traitement de β -élimination avec une base alcaline,

30

 - la dépolymérisation oxydative par des réactifs oxydants de type oxygène, chlore, chlorite, hypochlorite, peroxyde d'hydrogène, réactif de Fenton etc.,
 - la dégradation enzymatique ou microbienne,
 - ou tout autre traitement chimique ou physique ayant pour conséquence

35

 - une réduction du poids moléculaire de la pectine.

Ces procédés sont bien connus de l'homme du métier et décrits par exemple par W.H. Van Deventer-Schriemer and W. Pilnik dans ACTA ALIMENTARIA, vol. 16(2), p. 143-153 (1987).

Le traitement d'hydrolyse acide, qui est le procédé préféré, est décrit en détail ci-après.

Selon ce procédé, le matériel de base généralement utilisé pour l'obtention de pectines, à savoir les agrumes et les pommes, est d'abord traité avec un acide dilué (choisi parmi les acides minéraux forts, comme HCl, HNO₃, H₂SO₄, H₃PO₄) en quantité suffisante pour atteindre un pH compris entre 1 et 3, à une température comprise entre 50 et 99 °C et de préférence 75 à 85 °C, pour des durées variant de quelques minutes à plusieurs heures, de préférence entre 30 et 120 min. et sous cisaillement mécanique. La pectine ainsi solubilisée est alors soumise à un traitement thermique consistant par exemple à élever la température de la solution entre 100 et 130 °C de préférence jusqu'à 120 °C et à maintenir cette température pendant quelques minutes, de préférence de 5 à 15 min. La pectine ainsi "dégradée" est alors séparée de la suspension par décantation centrifuge et/ou par filtration à l'aide d'adjuvant (perlite, terres de diatomées, cellulose etc.). La pectine purifiée est concentrée par ultrafiltration ou par évaporation avant d'être précipitée dans l'alcool (ou par des sels métalliques) ou bien d'être directement séchée après une concentration suffisante. La pectine dépolymérisée ainsi obtenue est alors séchée et broyée.

Le procédé décrit ci-dessus est un traitement d'hydrolyse acide à températures élevées. On peut également choisir des conditions plus lentes ou plus rapides de dégradation, par exemple un traitement de quelques heures à températures inférieures à 100 °C ou des conditions rapides de quelques minutes ou quelques secondes à des températures supérieures à 100°C.

La dégradation de la pectine peut également être pratiquée à d'autres étapes de la fabrication comme par exemple sur le concentré, sur le précipité ou sur la poudre qui peuvent être traités directement ou après remise en solution ou en suspension dans un non-solvant. On peut également effectuer le traitement de dégradation directement sur la matière première.

Le fait de réduire le poids moléculaire des pectines d'agrumes et de pommes développe, pour des raisons encore inexpliquées, leur pouvoir émulsifiant et stabilisant.

Ceci a été démontré par les mesures ci-après :

- mesures des tensions interfaciales et superficielles,

- mesure de la tailles des globules d'huile,
- tests d'applications.

Ainsi, les pectines dépolymérisées d'agrumes et de pommes, caractérisées par un faible pouvoir viscosifiant et un plus fort pouvoir tensioactif vis-à-vis des systèmes polyphasiques de type huile-dans-eau, peuvent alors entrer dans les domaines d'application où la gomme arabique est généralement utilisée : boissons, pâtes à soda, sodas, sirops, supports d'arômes atomisés, sorbets, sauces, boulangerie, confiserie etc. et ceci à des doses d'utilisation inférieures.

De plus, les pectines dépolymérisées d'agrumes et de pommes peuvent également être associées à un ou plusieurs autres polymères de poids moléculaire plus élevé ayant un pouvoir viscosifiant plus élevé, qui permettent dans certains cas de limiter les phénomènes de crémage. Ces autres polymères peuvent être choisis dans la gamme des hydrocolloïdes naturels ou modifiés comme par exemple : les pectines, les gommex xanthanes et gellane, l'alginate, le guar, la caroube, les carraghénanes, l'amidon et ses esters et éthers, la cellulose et ses esters et éthers, la gélatine etc.

Les pectines selon l'invention peuvent donc trouver des applications comme agent émulsifiant dans la gamme des émulsions alimentaires élaborées comme par exemple : la margarine, les beurres allégés, les sauces salades, les crèmes glacées et mixtes, les sorbets, les produits céréaliers, les crèmes, les mousses, les fromages, les chocolats, les émulsions de viande, de mousses de viandes et de poissons, les caramels et autres confiseries, les "snack food", etc.

Leur utilisation est particulièrement adaptée à la stabilisation d'émulsions d'huiles essentielles et principalement des pâtes à soda, soda et sirops et des arômes émulsionnés ou atomisés.

L'invention va être maintenant décrite plus en détail par les exemples non limitatifs ci-après.

EXEMPLE 1 - PECTINE DEPOLYMERISEE DE CITRUS

A- PREPARATION

Les écorces de citrus ont été dispersées dans l'eau distillée à 80 °C pendant 15 minutes. La concentration en écorces de la dispersion ainsi obtenue était de 50 g/l.

On a ajouté de l'acide nitrique (~ 7N) en quantité suffisante pour obtenir un pH de 1,6.

La suspension a été chauffée à 80°C pendant 60 minutes dans une cuve agitée étanche, puis la température a été élevée jusqu'à 120 °C et maintenue pendant 10 minutes.

Après refroidissement jusqu'à 80 °C, on a séparé les insolubles par filtration.

Le filtrat clair a été alors précipité dans deux volumes d'alcool isopropylique acidifié à pH 3,3 avec de l'acide nitrique.

Le précipité a été récupéré par filtration sur voile de Tergal et lavé dans l'isopropanol avant d'être séché.

B- DETERMINATION DU POIDS MOLECULAIRE

Dans un bécher de 250 ml contenant 100 g d'eau désionisée on a plongé la turbine à hélice d'un agitateur mécanique IKA-WERK RW20 et déclenché l'agitation à vitesse de rotation de 1000 tr/min. On a ensuite versé 300 mg de la pectine obtenue au point A) sur le vortex et maintenu l'agitation pendant 1 h 15.

Dans la solution ainsi obtenue, on a rajouté 100 ml d'une solution de LiNO_3 0,2 M et d'acide éthylènediaminoacétique 2 g/l. On a poursuivi l'agitation pendant quelques minutes et on a filtré une partie aliquote sur un filtre Whatman Anotop 25 de 0,2 μm monté sur une seringue de 10 ml.

On a injecté la solution filtrée dans une boucle de 100 μl d'un appareil de chromatographie liquide à haute performance muni de deux colonnes TSK GMP WXL en série. On a élué avec une solution de LiNO_3 0,1 M et d'EDTA 1 g/l à pH 7 à 0,6 ml/min à 60°C et on a effectué la détection à l'aide d'un détecteur par indice de réfraction RI ERC 7510.

La détermination du poids moléculaire a été effectuée par diffusion de la lumière à l'aide d'un détecteur MALLS de chez WYATT DAWN.

On a ainsi déterminé que le poids moléculaire de la pectine obtenue selon le mode opératoire décrit au point A) était compris entre 20 000 et 40 000 daltons.

C- MESURE DE LA VISCOSITE

Dans un bécher de 250 ml contenant 150 g d'eau désionisée on a plongé la pale d'un agitateur mécanique IKA-WERK RW 20 muni d'une turbine à hélice de 50 mm de diamètre et déclenché l'agitation à la vitesse de rotation de 1 000 tr/min.

On a dispersé 4,0 g de la pectine obtenue en A) sur le vortex. On a maintenu l'agitation pendant 20 à 30 minutes jusqu'à ce que la solution soit homogène.

On a ajusté le poids de la solution à 200 g par addition d'eau. On a poursuivi l'agitation pendant quelques minutes et on a mis le bécher au bain-marie à 25°C.

Après stabilisation de la température à 25°C on a mesuré la viscosité de la solution avec un viscosimètre Brookfield Synchroelectric, modèle LVT à 60 tours/ minute en utilisant le mobile N° 1 ou 2 suivant la viscosité.

La viscosité de la pectine était de 5 à 10 cps.

On a mesuré dans les mêmes conditions la viscosité d'une solution aqueuse à 2 % de la pectine de citrus de base (pectine de citrus non dépolymérisée). Cette viscosité était de l'ordre de 60 à 70 cps et celle d'une solution de gomme arabique à 20 % de 30 cps.

On a déterminé les caractéristiques d'écoulement des deux pectines en mesurant la viscosité en cps en fonction de la vitesse de cisaillement.

Les résultats obtenus sont reportés sur le graphe de la figure 1 sur lequel la viscosité en cps est en ordonnées et la vitesse de cisaillement (S^{-1}) en abscisses, le trait continu correspond à la pectine de base et le trait en pointillés correspond à la pectine dépolymérisée obtenue selon A).

EXEMPLE 2 - POUVOIR EMULSIFIANT ET STABILISANT DE LA PECTINE DE L'EXEMPLE 1.

A- MESURES DES TENSIONS INTERFACIALES ET DES TENSIONS SUPERFICIELLES

a) Tensions interfaciales

On a préparé une solution de pectine à 2 % comme décrit pour la mesure de la viscosité, mais on a utilisé à la place de l'eau, un tampon citrate 0,02 M, à pH 3,8, stabilisé au benzoate de sodium 1,3 g/l. On a thermostaté cette solution à 25°C dans un bain-marie.

La solution a ensuite été filtrée sur un filtre en Verre Millipore XX 1004730, muni d'un préfiltre en microfibres de verre, type AP 2504700.

On a disposé 70 ml de cette solution dans un cristalliseur de diamètre intérieur 68 mm et de hauteur 40 mm (réf. Pyrex 1470/02 D).

On a déposé le cristalliseur sur le plateau d'un tensiomètre à anneau de Du Nouy, (Réf. CSC N° 70535) et plongé l'anneau sous la surface du liquide.

A l'aide d'une pipette Nichiryo, modèle 3 100, muni d'un embout on a versé, sur la surface du liquide, 40 ml d'huile de paraffine thermostatée à 25°C.

5 Cette addition a été faite très lentement, de façon à ne pas mélanger les deux phases.

On a laissé l'interface se stabiliser quelques minutes, puis on a procédé à la mesure de la tension en remontant l'anneau au dessus de l'interface, jusqu'à la rupture du film interfacial.

10 On a également, dans les mêmes conditions, mesuré les tensions interfaciales de solutions des pectines non dépolymérisées à 2 % ainsi que celles d'une solution à 20 % de gomme arabique.

Les résultats obtenus figurent dans le tableau I ci-après.

15 b) Tensions superficielles

On a mesuré à l'aide d'un tensiomètre à anneau de Du Nouy N° 70535 de CSC SCIENTIFIC COMPANY, INC. la tension superficielle d'une solution aqueuse à 2 % tamponnée à pH 3,2 de la pectine obtenue à l'exemple 1A), en utilisant le mode opératoire décrit au point a) pour la détermination des tensions
20 interfaciales mais sans l'addition de paraffine ; la mesure a été faite à l'interface eau-air.

Dans les mêmes conditions on a également mesuré la tension superficielle de solutions aqueuses à 2 % de pectines non dépolymérisées de citrus et de pomme ainsi que la tension superficielle d'une pectine de pomme
25 dépolymérisée obtenue selon le mode opératoire décrit à l'exemple 1.

De même, on a mesuré dans les mêmes conditions, la tension superficielle d'une solution aqueuse de gomme arabique à 20 %.

Les résultats obtenus, rassemblés dans le tableau I ci-après montrent que la pectine dépolymérisée de citrus et la pectine dépolymérisée de pomme ont
30 une tension superficielle voisine de celle d'une solution à 20 % de gomme arabique.

TABLEAU I

PRODUITS	Poids moléculaire (daltons)	DE* (%)	AG** (%)	TENSION SUPERFICIELLE (dynes/cm)	TENSION INTERFACIALE (dynes/cm)
Pectine de citrus dépolymérisée	24600	63,3	80	52,4	22,3
Pectine de citrus dépolymérisée	36500	66,3	81,5	43,2	18,1
Pectine de citrus	111600	66,4	81,3	59,2	28,3
Pectine de citrus	140200	70,5	82,1	61,9	35,2
Pectine de citrus	111900	60,3	85	61,8	30,2
Pectine de citrus	101400	60,4	83,6	59,9	27,6
Pectine de citrus	165000	72,9	79	61,8	32,1
Pectine de citrus	119400	64,9	83	68	38,6
Pectine de citrus	121600	70,1	81,5	53,4	28,2
Pectine de pommes	120800	67,1	63,7	56,2	30
Pectine de pomme dépolymérisée	13000	66,3	66,3	45,4	20,6
Pectine de pommes	159000	75,1	54,7	70,5	39,9
Pectine de pommes	97700	63,8	74,5	63,1	33,5
Pectine de pommes	109700	62,3	73,2	54,2	33,3
Pectine de pommes	186300	74,6	40,4	59,6	33
Gomme arabique				47,3	19,7

* DE : Degré d'estérification déterminé comme indiqué ci-après

** AG : Teneur en acide galacturonique déterminée comme indiqué ci-après

B MESURE DU DEGRE D'ESTERIFICATION ET DE LA TENEUR EN ACIDE GALACTURONIQUE

5 Le degré d'estérification (DE) de la pectine est le nombre de groupes carboxyles estérifiés pour 100 équivalents acide galacturonique. La teneur en acide galacturonique (AG) est la masse d'acide galacturonique (PM 194,1) pour 100 g d'échantillon brut.

Ces mesures se font en deux temps : 1- Détermination par titration de
10 la quantité d'acide libre. 2- Détermination par titration de la quantité d'acide libérée après saponification.

On pèse environ 0,500 g de l'échantillon de pectine. On transfère quantitativement la poudre dans un Erlenmeyer de 250 ml, on humecte la poudre avec 2 ml d'isopropanol et on ajoute 120 ml d'eau désionisée. On agite le mélange
15 à l'aide d'un agitateur magnétique jusqu'à dissolution totale. On ajoute 10 g d'un mélange de résines échangeuses d'ions Amberlite® IR200 (3 vol) et IRA410 (5 vol). On maintient l'agitation pendant 15 min puis on filtre sous vide à l'aide d'un filtre en microfibres de verre Millipore AP 25 047 00 monté sur un support XX 1004730 fixé sur une fiole à vide de 500 ml. On transfère la solution dans un
20 Erlenmeyer de 500 ml et on rince la résine, le filtre, les fioles avec environ 100 ml d'eau désionisée juste bouillie. On ajoute 4 ou 5 gouttes de solution de bleu de bromothymol (0,5 g de bleu de bromothymol, 20 ml d'alcool éthylique 95% vol, 80 ml d'eau désionisée) et on titre par l'hydroxyde de sodium 0,1 N (on note ainsi le volume V1). On ajoute 100 ml d'hydroxyde de sodium 0,1 N, on bouche la fiole
25 et on maintient sous agitation pendant 1 heure à température ambiante. On ajoute 100 ml d'acide chlorhydrique 0,1 N et 2 ou 3 gouttes de solution de bleu de bromothymol et on titre par la soude 0,1 N (on note le volume V2). On calcule alors le degré d'estérification et la teneur en acide galacturonique à l'aide des formules :

$$DE(\%) = 100 \times \frac{V1}{V1 + V2}$$

$$AG(\%) = \frac{V1 + V2}{m} \times 194,1 \text{ où } V1 \text{ et } V2 \text{ sont en ml et } m \text{ est en g.}$$

C- PROPRIETES D'ECOULEMENT

Les propriétés d'écoulement de solutions de la pectine obtenue à l'exemple 1 A) à 2, 3 et 4% ont été déterminées comme suit :

On a préparé des solutions de pectines de citrus dépolymérisées à 2, 3 et 4% P/P dans un tampon citrate 0,02M pH 3,8 stabilisé avec du benzoate de sodium 1,3 g/l. Dans un bécher taré de 250 ml contenant 150 g de tampon citrate on a plongé la turbine d'un agitateur mécanique IKAwerk RW20 et déclenché une agitation à 1000 tr/mn. Sur le vortex on a dispersé des masses adéquates de poudres de pectines de citrus dépolymérisées et de gomme arabique et l'agitation a été maintenue jusqu'à dissolution complète.

Le poids du bécher a été ajusté au poids de la tare + 200 par addition de tampon. Les béchers ont ensuite été couverts par un film plastique et stockés au bain-marie à 20°C. La courbe d'écoulement a été effectuée avec un rhéomètre Carri-Med CSL 100 de la société RHEO, le système de mesure était un cône plan (diamètre du cône 6,0 cm, angle 3'58"), l'entrefer était de 127 μ m. La contrainte a été balayée en variations linéaires entre 0 et 25 N/m² sur une montée de 10 min et une descente de 10 min. Pour chaque valeur de la contrainte imposée on a enregistré le gradient de vitesse résultant.

Dans les mêmes conditions, on a déterminé les propriétés d'écoulement d'une solution de gomme arabique à 20 %.

Les résultats obtenus figurent sur le graphe de la figure 2 sur lequel la contrainte exprimée en Pa est en ordonnées et le gradient exprimé en s⁻¹ est en abscisses.

On constate que les propriétés d'écoulement de la pectine dépolymérisée de citrus sont tout à fait analogues à celles de la gomme arabique. Ces deux produits présentent, comme le montre la figure de la figure 2, un caractère newtonien. Ainsi la concentration d'utilisation de la pectine dépolymérisée peut atteindre des valeurs de 4% sans dépasser les caractéristiques d'écoulement de la gomme arabique à 30 %.

D- MESURE DE LA TAILLE DES GLOBULES D'HUILE

La pectine dépolymérisée de citrus obtenue selon l'exemple 1A) a des propriétés stabilisantes qui permettent de stabiliser l'émulsion contre la coalescence comme cela est démontré ci-après par mesure de la taille des globules d'huile à l'aide d'un granulomètre laser selon la technique décrite par M. TERRAY et al, dans Bios Boissons, 26e année Janvier-Février 1995- n° 252.

On a mesuré la taille de globules d'huile dans des émulsions contenant 4 % en poids d'huile essentielle d'orange et dont la phase aqueuse est tamponnée à pH 3,8 et contient X % de la pectine à tester ou de gomme arabique. L'émulsion a été réalisée par passage du mélange huile essentielle / phase aqueuse au Waring Blendor pendant 3 min. La taille moyenne des globules a été mesurée avec un granulomètre laser mastersizer Malvern après 1, 4, 7 ou 14 jours de stockage. Les diamètres moyens des globules en micromètres présentés dans le tableau II montrent que la pectine dépolymérisée de citrus permet d'obtenir une émulsion aussi fine et stable que celle obtenue avec la gomme arabique.

TABLEAU II

	J = 0	J = 1	J = 4	J = 7	J = 14
Gomme arabique 20 %	1,1				1,3
Gomme arabique 30%	0,9				1,2
Pectine de l'exemple 1A) à 2 %	1,3	1,2		1,2	1,2
Pectine de l'exemple 1A) à 3 %	1,1		1,1		
Pectine de l'exemple 1A) à 4 %	1,0		1,0		
Pectine de base 2%	3,3	3,0		3,7	3,3
Pectine de base 3 %	1,8		5,6		
Pectine de base 4%	1,6		5,1		

20

On a également mesuré la taille moyenne (D 0,5) des globules d'huile essentielle d'orange en fonction de la concentration en pectine et en fonction du temps dans une pâte à soda. Les résultats obtenus sont donnés par les graphes des figures 3a et 3b ; la figure 3a donne la taille des globules en fonction de la concentration en pectine non dépolymérisée et la figure 3b donne la taille des globules en fonction de la concentration en pectine dépolymérisée obtenue selon l'exemple 1A.

25

EXEMPLE 3**STABILISATION DES PÂTES A SODA ET DES SODAS**

5 Les émulsifiants naturels utilisés actuellement pour les confection des pâtes à sodas et des sodas sont principalement des polysaccharides de 2 types : la gomme arabique et la gomme base-émulsion connue sous la dénomination commerciale "Emulgum" commercialisée par la société CNI (colloïdes naturels IRANEX). Cette dernière possède des qualités émulsives intrinsèques très
10 intéressantes par rapport à celles de la gomme arabique à des doses d'utilisation nettement plus faibles. On a comparé les propriétés de la gomme base-émulsion et celles de la pectine de citrus de l'exemple 1A) (les pectines non dépolymérisées, trop viscosifiantes n'ont pas été testées).

La gomme base-émulsion utilisée dans cet exemple est une
15 combinaison de différentes espèces d'exsudats d'Acacia qui est sous la forme d'une poudre blanche dont la viscosité d'une solution aqueuse à 5% mesurée à 20°C après 30 min d'agitation à l'acide d'un viscosimètre BROOKFIELD LVF 60 tr/min est de 120-160 cps.

La fabrication des sodas a été réalisée par mélange sous forte agitation
20 (5 000 tr/min pendant 1 minute) d'une phase aqueuse contenant l'émulsifiant, du benzoate de sodium et de l'acide citrique et d'une phase huileuse contenant l'huile essentielle et de la gomme Damar (voir composition dans le tableau III ci-après), cette pré-émulsion a ensuite été homogénéisée par 3 passages à 300 bars. Cette émulsion a été contrôlée par examen au microscopie optique, pour satisfaire au
25 test les globules d'huile essentielle doivent avoir un diamètre de l'ordre de 1 μ m.

TABLEAU III

Essai	Contrôle	1	2	3	4
Gomme base-émulsion	50	-	-	-	-
Pectine de l'exemple 1A)	-	20	30	40	50
Sodium Benzoate	1	1	1	1	1
Acide Citrique	10	10	10	10	10
Gomme Damar	45	45	45	45	45
Orange Brésil HE	50	50	50	50	50
Eau	866	866	866	866	866
% P/V d'émulsifiant	5	2	3	4	5

Le contrôle microscopique a montré que toutes les émulsions sont excellentes et d'autant plus que la concentration en pectine est élevée.

5 Les émulsions ont été testées en boissons gazeuses selon la formulation suivante :

	. Emulsion (pâte à soda) :	1,6 g
	. Acide citrique monohydraté :	3 g
	. Saccharose :	100 g
10	. eau gazéifiée :	q.s.p pour 1 l

Toutes les boissons ont présenté une remarquable stabilité : absence de collerette, bonne homogénéité du soda (pas de gradient de décantation), trouble identique au contrôle.

15

EXEMPLE 4 : AROMES ATOMISES

Dans cet exemple on a comparé les propriétés de la pectine dépolymérisée de citrus selon l'exemple 1A) avec la gomme base émulsion et la pectine de base dans le cadre de l'atomisation d'arômes.

20 La fabrication de l'émulsion a été réalisée par mélange d'une phase aqueuse contenant le support maltodextrine, la gomme et la pectine et d'une phase huileuse contenant l'huile essentielle. La phase huileuse a été ajoutée lentement sur la phase aqueuse sous agitation lente puis le mélange a été fortement agité à 10000 tr/min pendant 1 minute et il a ensuite été passé à l'homogénéisateur à 250 bars. L'émulsion ainsi obtenue a été séchée dans un atomiseur de type "Niro Production" avec une température d'entrée de 180 °C et une température de sortie de 90°C. Sur la poudre obtenue, on a mesuré le taux de rétention aromatique après extraction de l'huile essentielle dans un essencier défini par : $\text{Retention} = \frac{\text{VOL récupéré}}{\text{VOL introduit}} \times 100$

30

Les résultats figurent dans le tableau IV ci-après :

TABLEAU IV

Huile essentielle	Gomme arabique	Gomme base- émulsion	Malto- dextrine	Pectine de l'exemple 1A)	Pectine de base	Eau	Rétention
75	-	-	425	-	-	635	61
75	-	-	420,75	-	4,25	635	61,9
75	-	-	403,75	-	21,25	635	71,5
75	-	4,25	420,75	-	-	635	73
75	-	21,25	403,75	-	-	635	73
75	-	-	420,75	4,25	-	635	72,6
75	-	-	414,4	10,6	-	635	85
75	-	-	403,75	21,25	-	635	90
75	85	-	340	-	-	635	91
75	127,5	-	297,50	-	-	635	91,5
75	123,5	4,25	297,50	-	-	635	94
75	123,5	-	297,50	4,25	-	635	96,9
75	425	-	-	-	-	900	99

- 5 Le graphe de la figure 4 qui donne le taux de rétention (ordonnées) en fonction du % de l'émulsifiant par rapport au support (abscisses) illustre les résultats du tableau IV et met en évidence les bonnes performances de la pectine dépolymérisée de citrux.

REVENDICATIONS

1. Utilisation des pectines dépolymérisées d'agrumes et de pommes à titre d'agents émulsifiants et stabilisants des émulsions.
- 5 2. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée en ce que les pectines dépolymérisées ont un poids moléculaire inférieur à 80 000.
3. Utilisation selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce que les pectines dépolymérisées ont un poids moléculaire compris entre 10 000 et 50 000.
- 10 4. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 37, caractérisée en ce que les pectines dépolymérisées ont une viscosité en solution aqueuse à 2 % mesurée à 25 °C avec un viscosimètre Brookfield inférieure à 80 cps.
5. Utilisation selon la revendication 4, caractérisée en ce que la
15 viscosité est comprise entre 5 et 50 cps.
6. Utilisation selon la revendication 4, caractérisée en ce que la viscosité est comprise en 5 et 20 cps.
7. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que les pectines dépolymérisées sont obtenues par traitement, à
20 une température de 50°C à 99 °C, avec un acide fort dilué en quantité suffisante pour atteindre un pH de 1 à 3, puis traitement thermique à une température de 100 à 130 °C et de préférence à 120°C de la solution obtenue pendant 5 à 15 minutes, séparation et purification.

1/4

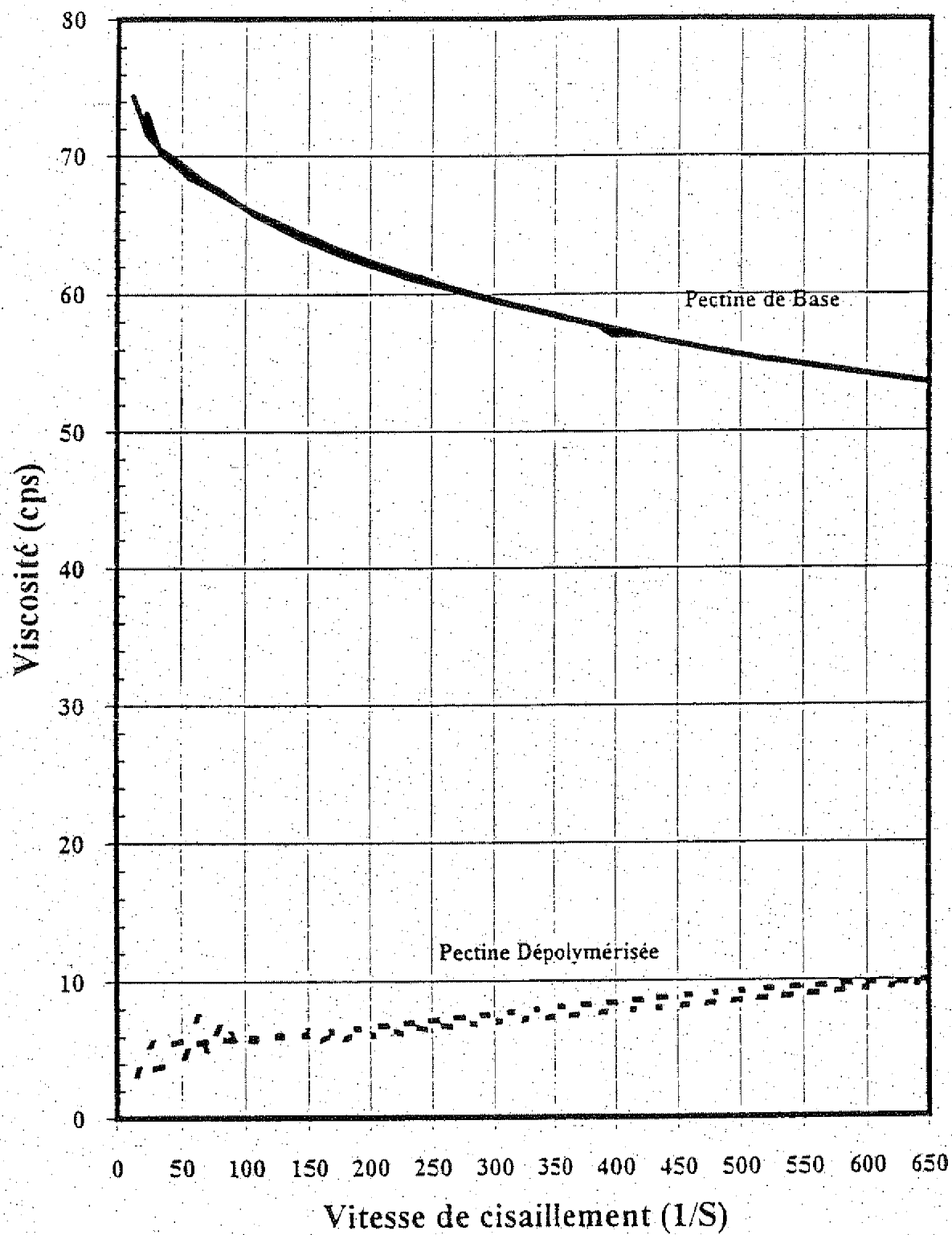
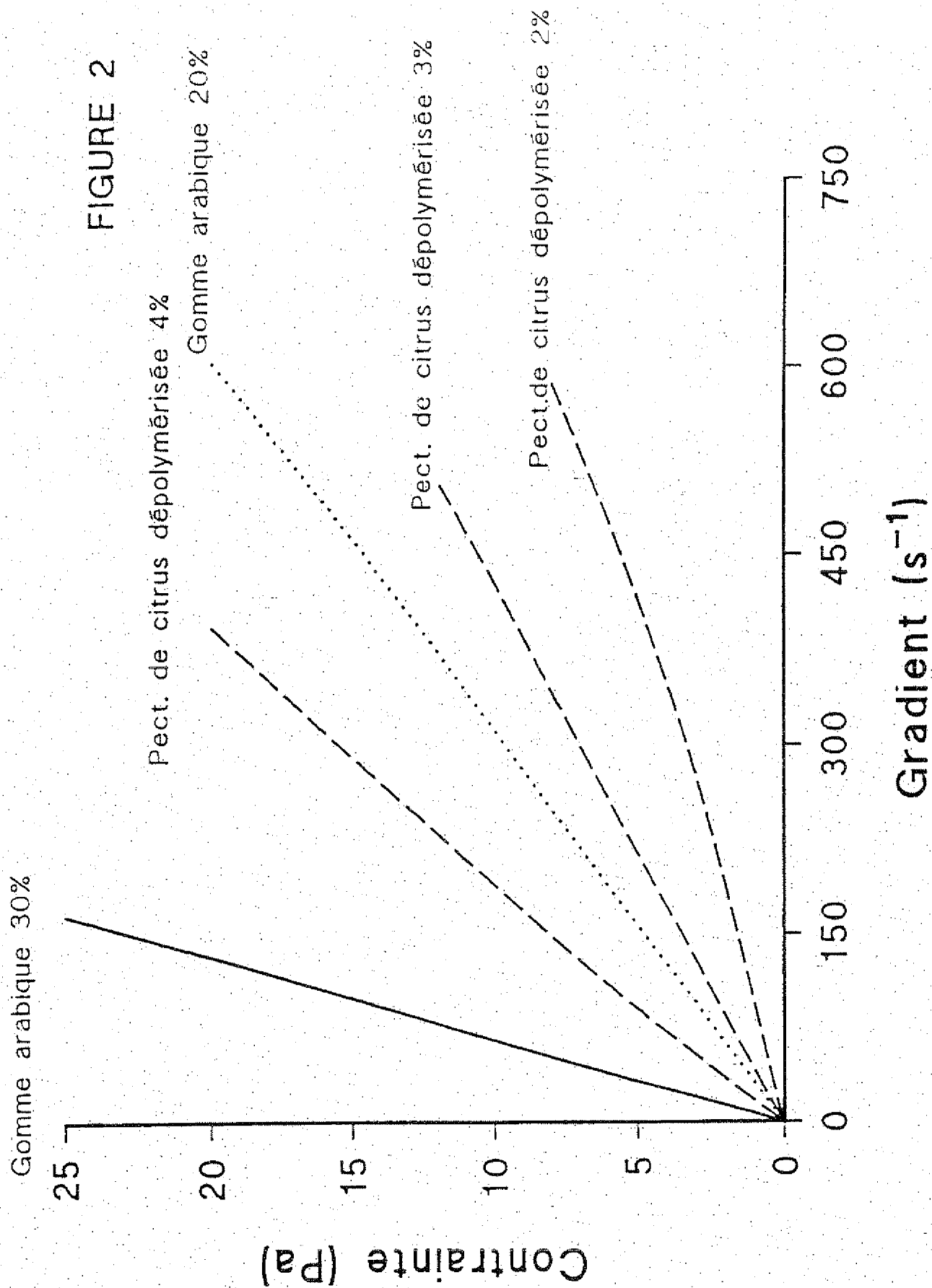
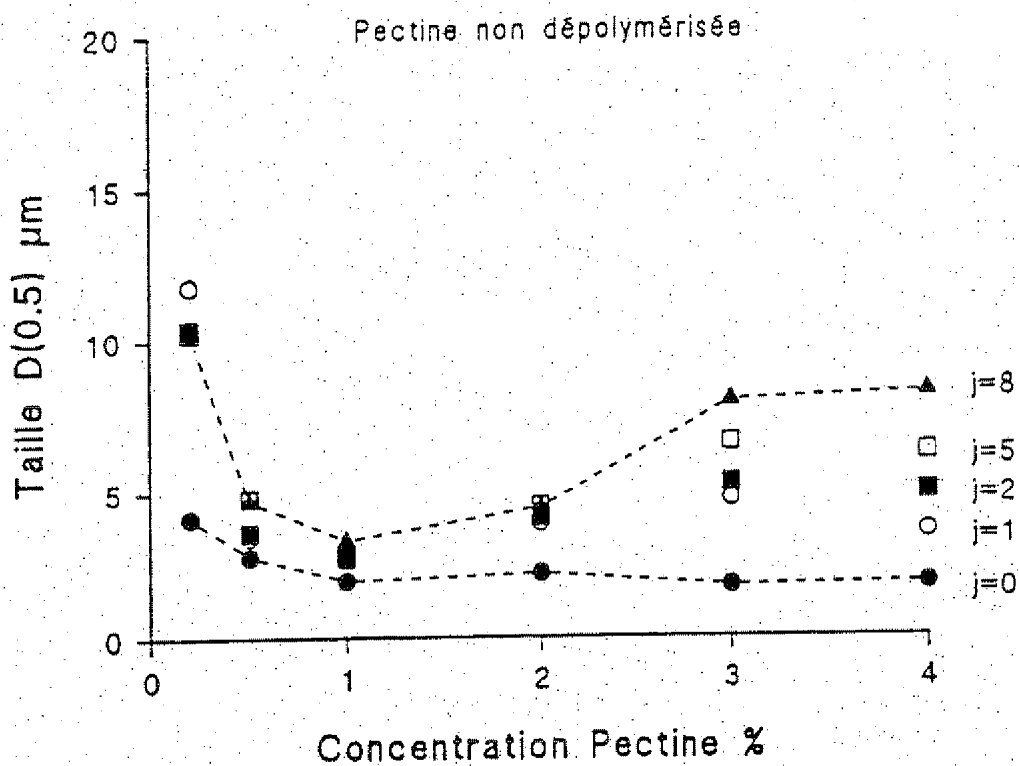


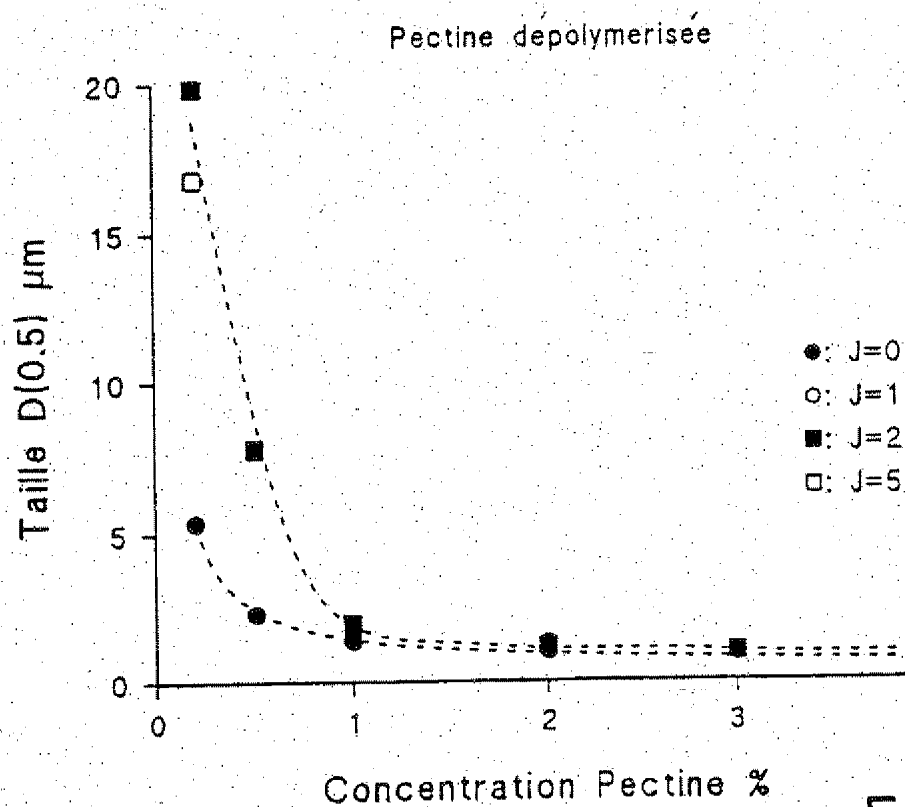
FIGURE 1



3/4



FIG_3a



FIG_3b

4 / 4

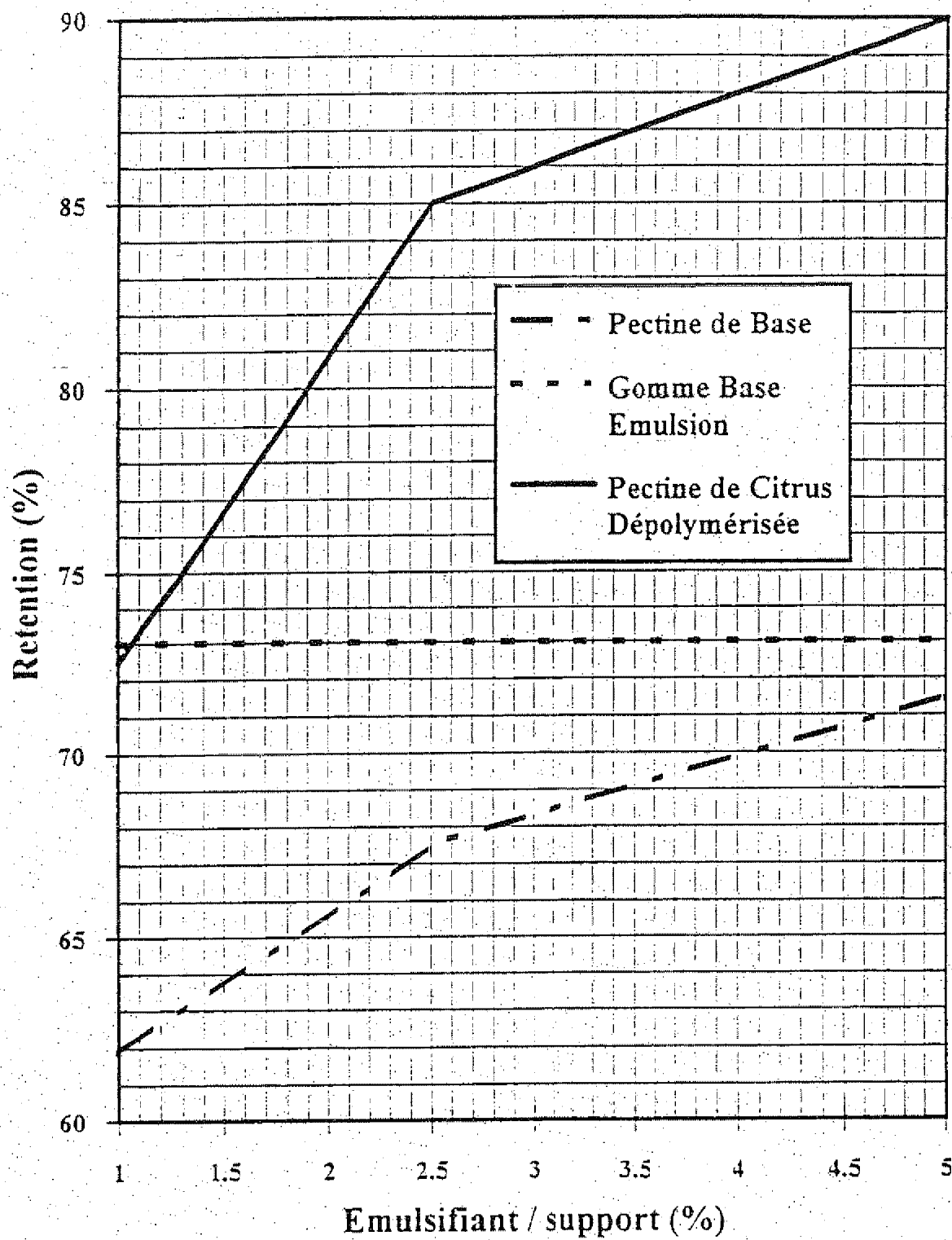


FIGURE 4

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

FA 526138
FR 9603274

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 003, no. 087 (C-053), 25 Juillet 1979 & JP 54 062332 A (KANEBO LTD), 19 Mai 1979, * abrégé * & DATABASE WPI Week 7926 1979 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 79-48051B * abrégé *	1-7
X	--- DATABASE WPI Section Ch, Week 9323 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D13, AN 93-187488 XP002016507 & SU 1 741 723 A (FOOD IND EXTRAMURAL INST), 23 Juin 1992 * abrégé *	1-7
A,D	--- US 1 759 182 A (W.A. BENDER)	
A	--- EP 0 552 728 A (JAPAN TOBACCO INC) 28 Juillet 1993 -----	
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		A23L
Date d'achèvement de la recherche		Examinateur
22 Octobre 1996		Vuillamy, V
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		
<p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ----- & : membre de la même famille, document correspondant</p>		

1

EPO FORM 1503 03/92 (P04C11)